

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-134586

(43)Date of publication of application : 19.08.1982

(51)Int.CI. C25B 11/00  
C25B 9/00  
C25B 13/00

(21)Application number : 56-020489 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 13.02.1981 (72)Inventor : TORIKAI EIICHI  
TAKENAKA HIROYASU

## (54) PRODUCTION OF JOINED BODY FOR ELECTROLYSIS

### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a joined material for electrolysis of low electric resistance and superior flexibility, adhesive strength, etc. by treating the platinum group metallic ions exchanged and adsorbed on a cation exchange membrane with an aq. boronhydride salt soln. to deposit a metallic layer on the inside surface of the membrane then further bringing this into contact with a specific aq. basic soln.

CONSTITUTION: A cation exchange membrane of usually about 0.05W0.4mm consisting of hydrocarbon perfluoride resin having more particularly preferably sulfonic acid groups or carboxylic acid groups is prepared. Next, this cation exchange membrane is immersed in an aq. basic soln. of chloride, sulfate, etc. of platinum group metals (e.g.; Pt, Rh, etc.) at ordinary temp. W90° C, after which said metallic ions are ion exchanged and adsorbed, then this membrane is treated in an aq. boron hydride salt soln. and the metallic ions are reduced and a metallic layer is deposited. Next, said exchange membrane deposited with the metallic layer is further brought into an aq. basic soln. contg. salt of platinum group metals and dialkylamineborane (e.g.; dimethylamineborane) whereby the metallic layer on the membrane surface is grown and a desired joined body for electrolysis is produced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭57—134586

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 B 11/00  
9/00  
13/00

識別記号

府内整理番号  
6761—4K  
6761—4K  
6761—4K

⑯ 公開 昭和57年(1982)8月19日  
発明の数 1  
審査請求 有

(全 11 頁)

⑰ 電解用接合体の製造法

⑯ 特 願 昭56—20489  
⑰ 出 願 昭56(1981)2月13日  
⑰ 発 明 者 鳥養栄一

八尾市東久宝寺3丁目9—20

⑰ 発 明 者 竹中啓恭

池田市五月ヶ丘3丁目4番13号

⑰ 出 願 人 工業技術院長

⑰ 指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所  
長

明細書

発明の名称 電解用接合体の製造法

特許請求の範囲

① 階イオン交換膜に白金族に属する金属イオンを高温下にイオン交換吸着せしめ、次いで水素化硼素塩水溶液で処理して該膜の内表面に金属層を析出させ、引き続き該膜を上記金属の塩とジアルキルアミンボランとを含有するアルカリ性水溶液と接触せしめて該膜の金属層を成長させることを特徴とする電解用接合体の製造法。

② 階イオン交換膜がスルホン酸基又はカルボン酸基を有する過フッ化炭化水素樹脂膜である特許請求の範囲第1項記載の方法。

③ 金属イオンがアミニウムイオン形態にある階イオンである特許請求の範囲第1項又は第2項記

載の方法。

④ イオン交換吸着を60～90℃にて行なう特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の方法。

⑤ イオン交換吸着を70～80℃にて行なう特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の方法。

⑥ 水素化硼素塩水溶液のpHが1.0～1.2である特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載の方法。

⑦ 階イオン交換膜の内表面に析出する金属層の層厚を0.5μ以上とす特許請求の範囲第1項乃至第6項のいずれかに記載の方法。

⑧ 上記金属の塩が塩化物、硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩又はクロロアンモニウム塩の形態にあ

る特許請求の範囲、項乃至第7項のいずれか

に記載の方法。

#### 発明の詳細な説明

本発明は電解用接合体の製造法に関するものである。

電解用接合体は薄膜と電極となるべき金属とか接合されたものであり、水電解、塩酸又は食塩電解等の分野にて実施されている固体高分子電解質電解法においてその重要性を高めつつある。現在使用されている電解用接合体は陽イオン交換膜の両面にある種の金属層を接合させたものである。斯かる電解用接合体としては、電気抵抗が小であること、陽イオン交換膜に接合される金属層が柔軟性を有していること、陽イオン交換膜と金属層との接着性が良好であること、電解時において金属層の剥離等がなく耐久性に優れていること等の

性質が要されていいる。

従来、電解用接合体の製造法としては、例えば U.S.P 第 3,432,355 号明細書や U.S.P 第 3,297,484 号明細書に記載されている方法、特公昭 42-5014 号公報に記載されている方法、特開昭 55-38934 号公報に記載されている方法等各種の方法が開発されている。U.S.P 第 3,432,355 号明細書や U.S.P 第 3,297,484 号明細書に記載の方法は所謂乾式法と呼ばれる方法であり、すなわち白金、イリジウム、ロジウム、ルテニウム等の金属又はその酸化物をポリテトラフルオロエチレンを結合剤として製膜しておき、次いで該膜をイオン交換膜に熱圧着して電解用接合体を得る方法である。また特公昭 42-5014 号公報に記載の方法及び特開昭 55-38934 号

公報に記載の方法は所謂湿式法と呼ばれる方法であり、前者はイオン交換膜上に還元剤を含む溶液を含浸せしめ、次に該膜を金属塗浴液に浸漬して膜裏面に直接金属を析出させる方法、後者はイオン交換膜を介して金属塗浴液と還元剤溶液とを配し、還元剤をイオン交換膜に浸透させて金属塗浴液の膜上に金属層を形成させる方法である。しかしながら、これらの方針により得られる電解用接合体はいずれも上記電解用接合体として要求される性質を全て具備するものではない。即ち U.S.P 第 3,432,355 号明細書や U.S.P 第 3,297,484 号明細書に記載の方法により製造される電解用接合体は、その金属層厚が数 10 ~ 100 μ と厚く、またポリテトラフルオロエチレンを結合体として製膜しているために、電気抵抗

が極めて大きく、しかも接着性及び耐久性は不充分である。また特公昭 42-5014 号公報に記載の方法では、イオン交換膜上に含浸される原元剤の量は限られており、それ故イオン交換膜上に極めて薄い金属層が形成されるに過ぎず、その結果該方法により製造される電解用接合体は接着性及び耐久性に乏しいものである。また特開昭 55-38934 号公報に記載の方法により製造される電解用接合体は上記の方法で得られる電解用接合体に比し幾分改善されるものの、該方法では不均一な厚みを有する金属層がイオン交換膜上に形成されるに止まり、それ故どの箇所を取り上げても必要最小限の厚みを有するという金属層をイオン交換膜上に形成させるためには多量の金属が必要となり経済面での不利は避けられない。さらに

上記従来の方法のいずれの場合も複雑な装置や煩雜な操作を必要とし、そのため大型の電解用接合体を多量に製造することは極めて困難である。

本発明者は斯かる現状に鑑み上記欠点のない電解用接合体の製造法を開発すべく脱意研究を試ねてきた。そしてその研究過程において、プラスチック表面にニッケル、コバルト、銅等の半金属の塗を室温下に吸着させ、次に還元剤溶液で処理して金属塗を金属粒子に還元し、更に無電解メッキする方法（特公昭54-39812号公報参照）があることに着目し、斯かる方法を適用して電解用接合体を製造しようと試みた。即ちプラスチックの中から陽イオン交換膜を選択し、該膜にニッケル、コバルト、銅等の半金属の塗を室温下に吸着させ、次に還元剤溶液で処理して金属塗を金属粒子に還元し、更に無電解メッキして電解用接合体を製造

粒子に還元し更に無電解メッキして電解用接合体を製造することを試みた。しかしながら、斯かる方法に従えば、還元剤処理により微粒の金属粒子が陽イオン交換膜上に付着されるに止まり、斯かる陽イオン交換膜を無電解メッキしても得られる金属層を陽イオン交換膜上に強固に付着し得ず、それ故得られる電解用接合体は接着性に乏しく、また柔軟性及び耐久性においても不充分であり、到底実用上の使用に耐え得る電解用接合体を製造し難いことが判明した。本発明者は次に還元剤溶液の中から水素化硝酸ナトリウム溶液を選択し、陽イオン交換膜にニッケル、コバルト、銅等の半金属の塗を室温下に吸着させ、次に水素化硝酸ナトリウム水溶液で処理して金属塗を金属粒子に還元し、更に無電解メッキして電解用接合体を製造

することを試みた。しかしながら、斯かる方法に従つた場合においても上記方法と同様、水素化硝酸ナトリウム処理により微粒の金属粒子が陽イオン交換膜上に付着されるに止まり、斯かる陽イオン交換膜を無電解メッキしても得られる金属層を陽イオン交換膜上に強固に付着し得ず、それ故得られる電解用接合体は接着性に乏しく、また柔軟性及び耐久性においても不充分であり、到底実用上の使用に耐え得る電解用接合体を製造し難いことが判明した。而して更に引き続き研究を重ねた結果、陽イオン交換膜に上記半金属とは全く異なる白金族に属する金属のイオンを高温下にイオン交換吸着せしめ、次に水素化硝酸塩水溶液で処理して該膜の内表面に金属層を析出させ、引き続き該膜を上記金属の塗とジアルキルアミンボランとを含有するアルカリ性水溶液と接触せしめて膜面の金属層を成長させることを特徴とする電解用接合体の製造法を得る。

即ち本発明は、陽イオン交換膜に白金族に属する金属イオンを高温下にイオン交換吸着せしめ、次いで水素化硝酸塩水溶液で処理して該膜の内表面に金属層を析出させ、引き続き該膜を上記金属の塗とジアルキルアミンボランとを含有するアルカリ性水溶液と接触せしめて膜面の金属層を成長させることを特徴とする電解用接合体の製造法である。

本発明の方法によれば、漏気抵抗が極めて小で

補給及び 放出をスムーズに行なうことがで  
き、電解用接合体として併せて好ましいものであ  
る。

あり、陽イオン交換膜に接合される金属層が柔軟性を有し、陽イオン交換膜と金属層との接着性が良好であり、また電解時における金属層の剥離等がなく耐久性に優れているなど電解用接合体として要求されている全ての性質を具备する電解用接合体を製造し得る。更に本発明の方法では、複雑な装置や煩雑な操作は不要であり、それ故大型の電解用接合体の量産も容易に行ない得る。また本発明の方法では、イオン交換吸着及び水蒸化研磨塩水溶液処理された陽イオン交換膜を特定のアルカリ性水溶液と接触させる際の条件を選択することにより任意の厚みを有する金属層が接合された電解用接合体を得ることができる。加えて本発明で得られる電解用接合体は、金属層中に均一なミクロボアを有し、そのため電解時において水の

本発明の方法においては、まず陽イオン交換膜に白金族に対する金属イオンを高濃度にイオン交換吸着せしめる(吸着工程)。陽イオン交換膜としては特に限定がなく公知のものを広く使用できるが、特にスルホン酸基又はカルボン酸基を有する溝フッ化炭化水素樹脂膜を用いるのが好ましい。使用される陽イオン交換膜の膜厚は通常0.05～0.4mm程度、好ましくは0.1～0.3mm程度である。白金族に対する金属としては具体的には白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、イリシウム等を挙げることができ、斯かる金属は陽イオン交換膜に金属イオンの形で吸着せしめられる。金属イ

オンの形態としては特に限定されないが、本発明ではアミニン銘イオンの形態で陽イオン交換膜に吸着させるのがよい。陽イオン交換膜に白金族に対する金属イオンをイオン交換吸着せしめるための具体的方法としては、例えば白金族に対する金属の塩を含有するアルカリ性水溶液を高濃度に保持し、陽イオン交換膜を浸漬すればよい。白金族に対する金属の塩としては、より具体的には白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、イリシウム等の金属の塩化物、硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、クロロアンモニウム塩等を挙げることができ、斯かる金属塩をアルカリ性水溶液中に通常0.0001～0.1モル/L、好ましくは0.01～0.05モル/Lの濃度で存在するように配合するのがよい。アルカリ性水溶液としては、上記金属塩をアミニン銘イ

オンの形態にするため通常はアンモニア水が使用される。アンモニア水としては通常0.1～5重量%、好ましくは0.5～2重量%の濃度のものが使用される。上記金属塩としてクロロアンモニウム塩を用いる場合には、アルカリ性水溶液としてアンモニア水を使用しなくとも金属イオンがアミニン銘イオンの形態で存在し得るため、斯かるアミニン銘イオンが安定に存在し得るようなナトリウム塩内で他の公知のアルカリの水溶液を用いることも本発明では可能である。本発明では上記アルカリ性水溶液を高濃度に保持しておくことを必須としているが、その濃度としては通常60～90°C程度、好ましくは70～80°Cである。60°Cより低いと、金属イオンが陽イオン交換膜に吸着し難くなり、接着性、耐久性等に優れた形状の電解用

膜の長さは通常 30 ~ 90 分程度であり、斯くして内表面に約 0.5 ~ 2 μ の厚さに金属イオンが吸着された陽イオン交換膜が製造される。

本発明では次に金属イオンが吸着された陽イオン交換膜を水素化鋼塩水溶液で処理して金属イオンを還元する(還元工程)。本発明では水素化鋼塩水溶液で処理することを必須の構成条件とする。而して他の公知の還元剤、例えばヒドロジン、ヒドロキシアミン、ジメチルアミンボラン等により該陽イオン交換膜を処理しても、金属イオンが還元されないか、また還元される場合があつても接触性良好な金属層が陽イオン交換膜の内表面に形成され得ず、その結果本発明の所期の目的とする電解用接合体は到底製造され得ない。水素化鋼塩としては例えば水素化鋼酸ナトリウム、

接合体を得ることがなる。また 90°C より高いとアンモニア等が蒸発しアルカリ性水溶液の組成が変化するので好ましくない。アルカリ性水溶液に陽イオン交換膜を設置する操作の具体例を示せば、例えは陽イオン交換膜をセルにはさみ、該交換膜が大型膜である場合には更に保持具を付し、次にセルの両室に高温に保持されたアルカリ性水溶液を加えるのがよい。陽イオン交換膜に 2 植以上の金属イオンを吸着させようとする場合には、用いられるアルカリ性水溶液に 2 植以上の金属の塩を添加しておけばよい。またセルの両室の一一方ずつに異なる金属の塩を含有するアルカリ性水溶液を加えることにより、その両面に異なる金属イオンが吸着された陽イオン交換膜を得ることもできる。アルカリ性水溶液中への陽イオン交換

水素化鋼カリウム、水素化鋼酸アンモニウム等を挙げることができる。本発明で用いられる水素化鋼塩水溶液の pH は 1.0 ~ 1.2 の範囲内に調整されているのがよい。水素化鋼塩水溶液の pH が 1.2 より高いと、陽イオン交換膜に吸着されている金属イオンが脱離し該交換膜の内表面に金属層を形成させ難くなる。また水素化鋼塩水溶液の pH が 1.0 より低いと、金属イオンが金属性粒子に還元される速度が遅くなり実用的ではない。水素化鋼塩水溶液の pH の調節は、陽イオン交換膜に吸着された金属イオンの脱離を起こさないようを、或いは陽イオン交換膜面に及び接合された金属自体の触媒能を損なうことのないようを基準を用いて行なうのがよい。斯かる基準としては例えはアンモニア水や硫酸ナトリウムと水酸化ナ

トリウムによる pH 調節液が適当である。水素化鋼塩水溶液中に存在させるべき水素化鋼塩の濃度としては特に制限されず広い範囲内で適宜選択することができるが、通常 0.02 ~ 2 モル/L、好ましくは 0.05 ~ 0.5 モル/L とするのがよい。金属イオンが吸着された陽イオン交換膜を水素化鋼塩水溶液で処理する具体例を示せば、例えは該陽イオン交換膜を水素化鋼塩水溶液中に浸漬すればよい。この際水素化鋼塩水溶液は通常室温 ~ 60°C 程度、好ましくは 40 ~ 50°C に保持されるのがよく、浸漬時間は一般に 30 ~ 90 分程度でよい。斯くして陽イオン交換膜の内表面に約 0.5 ~ 2 μ の厚さに金属層が形成された陽イオン交換膜が製造される。本発明においては金属層は陽イオン交換膜の内表面に形成されてお

り、それ故錨効果により層と陽イオン交換膜とが非常に強い接着力により結びつけられた状態になつてゐる。また該金属層は、金属光沢を示すと共に既に十分な電気伝導性を有しており、この点において従来のプラスチックメッキにおいて焼成処理で形成される活性化層とは本質的に相違している。

本発明では更に上記で得られる内表面に金属層が堆込まれた陽イオン交換膜を白金族に属する金属の塗とジアルキルアミンボランとを含有するアルカリ性水溶液と接触させる(成長工程)。ここで白金族に属する金属の塗としては上記吸着工程において記載した金属塗をいずれも使用でき、斯かる金属塗をアルカリ性水溶液中に通常0.0001～0.1モル/l、好ましくは0.01～0.05モル/l

の濃度で存在するように配合するのがよい。またジアルキルアミンボランとしては例えばジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン等を挙げることができ、斯かるジアルキルアミンボランをアルカリ性水溶液中に通常0.05～0.5モル/l、好ましくは0.1～0.2モル/lの濃度で存在するように配合するのがよい。この成長工程において用いられるアルカリ性水溶液のpHは8～13の範囲内にあれば特に制限がなく、陽イオン交換膜に接合される金属の種類に応じてそのpHを適宜選択すればよい。pHの調節は通常アンモニア水や糊酸塩と水酸化アルカリとからなる緩衝液を用いて行なわれる。成長工程においては還元剤としてジアルキルアミンボランを使用することを必須の構成要件としており、ジアルキルアミンボラン

を用いることにより従来の化学メッキにおける如く抑制剤を使用しなくとも陽イオン交換膜の内表面に形成された金属層の表面で選択的に成長し、該金属層の表面に強固に接合された良好な金属層が形成される。この際ジアルキルアミンボランの代りに水素化糊塗、ヒドラジン等の他の還元剤を配合したアルカリ性水溶液で処理したとしても、陽イオン交換膜の内表面に形成された金属層の表面で選択的成長は起こらず、該金属層の表面に良好な金属層を形成し得ない。内表面に金属層が堆込まれた陽イオン交換膜を白金族に属する金属の塗及びジアルキルアミンボランとを含有するアルカリ性水溶液に接触させる具体例を示せば、例えば該陽イオン交換膜をセルにはさみ、次にセルの両端に高周波保持されたアルカリ性水溶液を加え

るのがよい。該アルカリ性水溶液の添加量は成長させて構造とする金属層の膜厚に応じて適宜決定すればよい。最適条件下においては還元反応は金属面で自己放熱作用によつて選択的に進み、アルカリ性水溶液中に存在する金属イオンが殆んど消費されるまで続く。上記陽イオン交換膜に接触させる際のアルカリ性水溶液は通常60～90℃、好ましくは70～80℃に加熱されているのがよい。陽イオン交換膜とアルカリ性水溶液との接触時間は通常30～90分程度であり、斯くして陽イオン交換膜に膜厚2～5μの金属層が接合された本発明の電解用接合体が製造される。

以上の方針により製造される本発明の電解用接合体は常法に従い水洗、酸(例えば塩酸)洗浄後水中に保存される。

本発明の方法により得られる接合金属層は、均一に分布したミクロ孔アを有し、柔軟でしかも非常に高い耐熱性を有する。このため溶解時のガス抜けは良好であり、 $100A/cm^2$  以上の高電流密度において 1000 時間以上運転しても金属層の脱落は全く起こらない。

以下に実施例及び比較例を掲げる。

#### 実施例 1

内径 1.6 mm、外径 5.0 mm のフランジを持つ L 型ガラス管（内径 1.6 mm）2 本を用い、フランジ部を合わせ、シリコンゴムをバッキングにして厚 3.0 mm のナフィオン 125 膜（デュポン社製、カチオニン交換膜、当量電量  $EW = 1200$ 、膜厚 5 ミル）を挟んでメツキセルを組立てた。

ナフィオン膜は、接合に先立ち、2N-HCl で

水槽中で 80°C、40 分間保持した。

#### 導元浴

水素化ホウ素ナトリウム	0.1 g
-------------	-------

アンモニア水（28%）	2 ml
-------------	------

水	1.5 ml
---	--------

導元付上記浴液をセルの両室に各 1.7 ml づつ入れ 40°C、30 分間保持した。

#### 成長浴

堆化白金 $PtCl_6$	0.02 g
---------------	--------

アンモニア水（28%）	2 ml
-------------	------

ジメチルアミンボラン（5%水溶液）	2 ml
-------------------	------

水	1.3 ml
---	--------

成長は上記浴液を各々 1.7 ml づつ入れ、80°C、30 分間保持した。この処理条件で、浴液中の

白金の析出は起らず接合金属面に選択的に析出し

30 分後、ついで水洗後、水で 30 分煮沸してものを水中に保存し、使用時には腐れた状態でカットするようにした。

組合は特に断わらない限り、つきの工程に従つて行つた。

熱  $\rightarrow$  HCl 处理  $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  吸膜  $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  導元  $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  吸膜  $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  接合体。

白金の組合はつきの浴液を用いた。

#### 導元浴

堆化白金 $PtCl_6$	0.15 g
アンモニア水（28%）	2 ml
水	1.5 ml
PH	11.5

吸膜は L 型セルの各々に 1.7 ml づつ入れ、直角

に上記の処理を経て、膜の両面に 1.6 mm 様、5 ミル厚の白金が接合できた。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様のセルを用い、ナフィオン 120 膜（膜厚 1.0 ミル）を実施例 1 と同様に前処理して一方に白金、他方にロジウムを接合した。白金側の浴液は実施例 1 と同様な処法によつた。ロジウム側の浴液は以下の組成のものを使用した。

#### 導元浴

堆化ロジウム $RuCl_6$	0.02 g
-----------------	--------

アンモニア水（28%）	2 ml
-------------	------

水	1.5 ml
---	--------

成長は 80°C、60 分行つた。

#### 導元浴

水素化ホウ素ナトリウム	0.05 g
-------------	--------

アンモニア水(2)

2 ml

水

1.5 ml

電流は60°C、60分行つた。

## 成長浴

塩化ロジウム  $RuCl_3$ 

0.02 g

アンモニア水(28%)

2 ml

ジメチルアミンボラン(5%水溶液)

1 ml

水

1.4 ml

成長は75°C、60分行つた。ロジウムの析出は金屬面で選択的に進行した。

処理後の白金およびロジウムは5μおよび4μ厚の接合体が得られた。

## 実施例3

実施例1と同様をセルを用い、ナフイオシ125の片面に白金、片面にイリジウムを接合した。

塩化イリジウム  $IrCl_4$ 

0.05 g

 $\mu H$  線衡液(0.1N-NaOH + 0.1M/ $\ell$   $H_3BO_4$ )

ジメチルアミンボラン(5%水溶液)

1.6 ml

成長は75°C、30分行なつた。成長浴液中のイリジウム析出損失は0.5%以下であつた。

上記の処理によつて白金およびイリジウムが5μおよび3μ接合された接合体を得た。

## 実施例4

実施例1と同様をセルを用い、白金とロジウムの合金を接合した。

## 吸着浴

塩化白金  $PtCl_6$ 

0.1 g

塩化ロジウム  $RuCl_3$ 

0.05 g

アンモニア水(28%)

2 ml

自命 井谷社実施例1により、イリジウムの処理浴は以下のものを用いた。

## 吸着浴

塩化イリジウムアンモニウム  $(NH_4)_2IrCl_6$  0.1 g

アンモニア水

1 ml

水

1.5 ml

 $\mu H$ 

10.5

電流は80°C、60分行つた。

## 電解浴

 $\mu H$  線衡液
 $0.1N-NaOH$   
 $0.1M/\ell H_3BO_4$ 

1.2 ml

水素化ホウ素ナトリウム(0.5%水溶液)

5 ml

電流は40°C、60分行つた。

## 成長浴

成長浴

水

1.5 ml

電流は80°C、45分行つた。

電解浴および操作は実施例1と同様に行つた。

## 成長浴

塩化白金  $PtCl_6$ 

0.02 g

塩化ロジウム  $RuCl_3$ 

0.02 g

 $\mu H$  線衡液

pH 11.0

(0.1N-NaOH + 0.1M/ $\ell$   $H_3BO_4$ )

1.5 ml

ジメチルアミンボラン(5%水溶液)

2 ml

成長は80°C、60分行つた。

処理後、両面に4μの接合層をもつ接合体が得られた。

電子顕微鏡による観察によつて、各実施例で得た接合体の断面から電極厚みを測定した。この結果を第1表に示す。

白金黒  
／ $\mu$ の割合で存在しており、テトラ  
フルオロエチレン含みが20重量%であつた。

## 比較例 2

特開昭55-38934号公報に記載の方法に従い接合体を得た。即ち金属塩溶液として3%塗化白金酸水溶液を用い、また還元剤として5%水素化錫酸ナトリウム水溶液を用いた。ナフイオンの背面から還元剤を浸透させて金属塩溶液側に白金を析出させて接合体を得た。白金は7%/ $\mu$ の割合で存在しており、白金層の厚みは10 $\mu$ であつた。

実施例1、比較例1又は比較例2で得られた接合体をチタン製の電極間に白金メッシュを介して挟んでセルを組立て、75°Cに保つた純水中に入れて溶解し、この場合の電流密度-溶解度変化を

実施例	接合金属	吸着・還元 処理後	成長処理後
1	Pt / Pt	2 $\mu$ / 2 $\mu$	5 $\mu$ / 5 $\mu$
2	Pt / Rh	2 $\mu$ / 1 $\mu$	5 $\mu$ / 4 $\mu$
3	Pt / Ir	2 $\mu$ / 1 $\mu$	4 $\mu$ / 2 $\mu$
4	Pt · Rh / Pt · Rh	2 $\mu$ / 2 $\mu$	4 $\mu$ / 4 $\mu$

## 比較例 1

U.S.P 第3,432,355号明細書に記載の方法に従い接合体を得た。即ち白金黒粉末をテトラフルオロエチレン分散体（デュポン社製、テフロン30%）と混合し、アルミニウム上に熱布して350°Cで30分間焼結後アルミニウムをアルカリ水溶液で溶解除去した。得られる薄膜を予め熱安定化したナフイオン125の前面に熱圧着して接合体を得た。この薄膜は、厚みが60 $\mu$ であり、

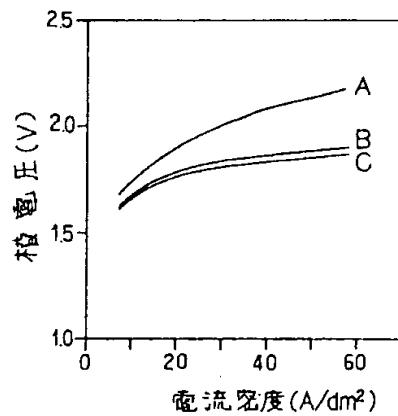
測定した。得られた結果を第1図に示す。第1図において、曲線Aは比較例1で得られた接合体、曲線Bは比較例2で得られた接合体、曲線Cは実施例1で得られた接合体についてのグラフである。

また上記接合体の内部抵抗を上記と同じセルによりカレットインタラブラー法(90°C)で測定した。その結果実施例1で得られた接合体の内部抵抗は0.20Ω- $\mu$ であり、比較例1で得られた接合体の内部抵抗は0.35Ω- $\mu$ であり、また比較例2で得られた接合体の内部抵抗は0.20Ω- $\mu$ であった。

## 図面の簡単な説明

第1図は3種類の接合体についての相電圧と電流密度との関係を示すグラフである。

第1図



(以上)

手続種別 (発明)

昭和57年10月10日

特許庁長官 島田春樹取

## 1 事件の表示

昭和56年特許願第20489号

## 2 発明の名称

冠解用接合体の製造法

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区駿河町1丁目3番1号

氏名 (114) 工業技術院及石坂誠一

## 4 指定代理人

住所 大阪府池田市殿丘1丁目8番31号

氏名 (0032) 工業技術院大阪工場技術部所長

内席 101

## 5 補正命令の日付

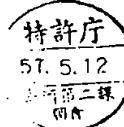
自発

## 6 補正の対象

明細書中発明の詳細な説明の項

## 7 補正の内容

別紙添付の通り



り訂正する。

「ジメチルアミンボラン(5%溶液) 1ml」

6 明細書第30頁第8行「(0.1 -NaOH + 0.1M / 6 H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>)」とあるを「(0.1N-NaOH + 0.1M / 6 H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>)」と訂正する。

7 明細書第31頁第1表の次に下記の記載を追加する。

## 「実施例5

実施例1と同様のメッキセルにナフイオン

117膜〔E<sub>W</sub>=1100、膜厚7ミル(0.175mm)〕を挿み、白金の吸着温度を変えて行つた。

実施例1と同様の吸着溶液を用い、室温(25°C)で12時間吸着させ、以後実施例1と同様に処理して白金接合体を得た。

得られた接合体の性質、冠解性能は実施例1のものと同様であつた。

## 実施例6

1 明細書第23頁第12~13行「(デュポン社製……膜厚5ミル)」とあるを下記の通り訂正する。

「(デュポン社製、カチオン交換膜、当量質量E<sub>W</sub>=1200、膜厚5ミル(約0.125mm))」

2 明細書第26頁第5行「(膜厚10ミル)」とあるを「(膜厚10ミル(約0.25mm))」と訂正する。

3 明細書第28頁第12行「pH 9.5」とあるを「pH 10.5」と訂正する。

4 明細書第29頁第2~3行「pH緩衝液(0.1N-NaOH + 0.1M / 6 H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>)」とあるを下記の通り訂正する。「pH緩衝液(0.1N-NaOH + 0.1M / 6 H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>) pH 12.5 15ml」

5 明細書第29頁第4行「ジメチルアミンボラン(5%溶液) 16ml」とあるを下記の通り

実施例1と同様のメッキセルにナフイオン117膜を挿み、一方に実施例1の白金吸着液、他方に実施例2のロジウム吸着液を配し、室温(25°C)で15時間放置して吸着させ、以後実施例2と同様に処理して白金-膜-ロジウム接合体を得た。

この接合体は、実施例2で得られた接合体と同様の性能を示した。

## 実施例7

実施例1と同様のメッキセルにナフイオン117膜を挿み、実施例1の白金吸着液を加え、25°C、50°C、60°C及び80°Cで吸着させた場合の白金吸着速度を比較した。

白金として1.0mg/cm<sup>2</sup>の吸着量に達する時間は、それぞれ12hr(25°C)、8hr(50°C)、4hr(60°C)及び1hr(80°C)であつた。」

(以上)

手 書 正 告 (自 発)

昭和 57 年 5 月 12 日

特許庁長官 烏 田 春 開 権

1 事件の表示

昭和 56 年特許回路 20489 号

2 発明の名称

電解用接合体の製造法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 京都府千代田区霞が関 1 丁目 3 号 1 号

氏名 (114) 工業技術院長 石 坂 伸一

4 指定代理人

住所 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 号 31 号

氏名 (0032) 工業技術院大阪工場

内 附 一 月

5 補正命令の日付

自 発

6 補正の対象

明細書中特許請求の範囲の項及び発明の詳細を説明の項

7 補正の内容

別紙添附の通り

特許請求の範囲

(1) 陽イオン交換膜に白金族に関する金属性イオウを室温乃至最高温下にイオン交換吸着せしめ、次いで水素化硝酸塩水溶液で処理して該膜の内表面に金属性層を析出させ、引き続き該膜を上記金属の塩とジアルキルアミンボランとを含有するアルカリ性水溶液と接触せしめて膜面の金属性を成長させることを特徴とする電解用接合体の製造法。

(2) 陽イオン交換膜がスルホン酸基又はカルボン酸基を有する過フッ化炭化水素樹脂膜である特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

(3) 金属性イオウがアンミニ錯イオン形態にある陰イオウである特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の方法。

(4) イオン交換吸着を室温～90℃にて行なう特許請求の範囲第 1 項乃至第 3 項のいずれかに記載の方法。

特開昭57-134546(11)

補 正 の 内 容

1 明細書中特許請求の範囲の項の記載を別紙の通り訂正する。

2 明細書第 9 頁第 12 行、第 10 頁第 8 行及び第 12 頁第 5 行「高温下に」とあるを「室温乃至最高温下に」と訂正する。

3 明細書第 13 頁第 6 行、第 14 頁第 11 行及び第 15 頁第 7 行「高温に」とあるを「室温乃至最高温に」と訂正する。

4 明細書第 14 頁第 12 ~ 13 行「通常……である。60℃より」とあるを下記の通り訂正する。

「通常室温～90℃程度、好ましくは60～80℃である。室温より」

(以 上)

(5) イオン交換吸着を 60～80℃にて行なう特許請求の範囲第 1 項乃至第 3 項のいずれかに記載の方法。

(6) 水素化硝酸塩水溶液の pH が 1.0～1.2 である特許請求の範囲第 1 項乃至第 5 項のいずれかに記載の方法。

(7) 陽イオン交換膜の内表面に析出する金属性の層厚を 0.5 μ 以上とす特許請求の範囲第 1 項乃至第 6 項のいずれかに記載の方法。

(8) 上記金属性の塩が塩化物、硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩又はクロロアンモニウム塩の形態にある特許請求の範囲第 1 項乃至第 7 項のいずれかに記載の方法。